

황-요오드 열화학 수소제조 공정에서 2 액상 정제 특성

이 광진¹⁾, 차 광서¹⁾, 강 영한¹⁾, 박 주식²⁾, 배 기광²⁾, 김 영호¹⁾

2 Liquid Phase Purification Characteristics for Sulfur-Iodine Thermochemical Hydrogen Production

Kwangjin Lee, kwangseo Cha, Younghan Kang, Chusik Park, Kikwang Bae, Youngho Kim

Key words : sulfur-iodine cycle(황-요오드 사이클), hydrogen production(수소 제조), purification section(정제 부분).

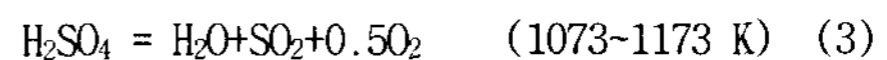
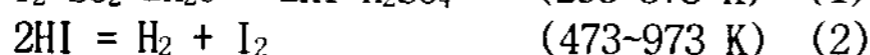
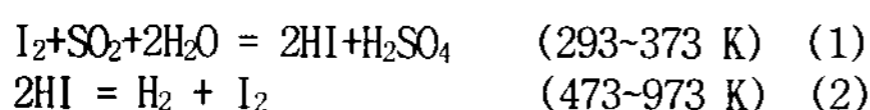
Abstract : The objective of this work was to study the properties of purification of two liquid phase for exclusion of impurities in each phase. The experiments for process variables were carried out in the temperature range(H₂SO₄ phase: 413~513 K, HI_x phase: 353~453 K) and in the N₂ flow rate range(H₂SO₄, HI_x phase: 50~200 mL/min). As the results, it is appeared that the principles of H₂SO₄ phase purification was due to stripping, evaporation and reverse bunsen reaction and HI_x phase purification was due to stripping and reverse bunsen reaction. In purification of H₂SO₄ phase, the concentration rate of H₂SO₄ phase was controled by temperature but the temperature had few effects on yield of H₂SO₄. In purification of HI_x phase, we observed products of side reactions(H₂S, S) over 433 K. The purity of HI_x phase was increased with increasing N₂ flow rate because impurites were decreased with increasing conversion of reverse reaction.

1. 서 론

화석 연료의 고갈과 환경문제는 더 이상 등한 시 할 수 없을 정도로 심각해졌다. 세계 각 국은 이러한 문제를 해결하고자 대체 에너지의 개발에 많은 비용을 투자하고 있다. 따라서 화석연료를 대체하면서 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 에너지의 개발과 기술의 선점은 화석연료의 보유 보다 큰 가치를 지닐 것으로 예상할 수 있다.

수소는 무공해 미래 에너지원으로 원자력과 같은 일차 에너지원으로부터 발생하는 열을 재사용하여 물로부터 제조할 수 있으며 연소 후 물로 돌아가는 선순환을 이룰 수 있다.

황-요오드(SI; sulfur-iodine) 열화학 수소 제조 기술은 열화학 물분해 수소 제조법 중의 하나로 최적의 운전 조건에서 50%에 이르는 열적 효율을 갖는 것으로 알려져 있다⁽¹⁻²⁾. GA(general atomic) 사에 의해 1981년 처음 제안되고 일본 원자력연구소에서 실험실적 실증에 성공한 이 기술은 아래와 같이 세 개의 화학반응식을 기초로 한다⁽³⁻⁴⁾.



위에서 (1)식은 분젠반응으로 상온에서 각기 다른 상으로 존재하는 I_{2(s)}, SO_{2(g)}, H_{2O(l)}가 반응하여 HI_(l)와 H₂SO_{4(l)}를 생산하고 과량의 I₂의 존재 하에 밀도 차에 의하여 2 액상으로 분리된다. 분리된 두 상 중 상부 상인 H₂SO₄ 상은 (3)식의 분해 반응을 거치고 하부 상인 HI_x 상은 (2)식의 분해 반응을 거친다. 전체적으로 H₂O는 H₂와 1/2O₂로 분해되고 다른 화합물 및 원소들은 폐사이클 내부에서 순환된다. 이때 원활한 순환을 위해서 각 상의 용액은 분해 공정으로 이동하기 전에 반드시 정제를 거쳐야만 한다. 분해 공정으로 투입 전 용액의 순도는 공정의 폐사이클 운전과 부반응 방지를 위하여 중요하기 때문이다. H₂SO₄ 상에 HI와 I₂, HI_x 상에 H₂SO₄는 정제단계에서 제거하여 분젠 반응으로 순환시켜야 한다. 특히 H₂SO₄와 HI가 동시에 존재하는 경우 부반응이 발생하여 S, H₂S 등의 생성의 원

1) 충남대학교 정밀응용화학과

E-mail : yh_kim@cnu.ac.kr

Tel : (042)821-5898 Fax : (042)821-6637

2) 한국 에너지 기술 연구원

인이 된다.

따라서 본 실험에서는 폐사이클을 달성하기 위하여 컬럼 온도 및 질소의 스트리핑 유속을 달리하여 효과적인 정제 조건을 찾아내고자 하였다.

2. 실험

Fig. 1은 정제 장치의 모식도이다. 장치는 내산성과 내열성을 가진 유리로 제조하였고 컬럼 안에 원통형 유리 충전제를 채워 스트리핑을 위한 질소와의 접촉면적을 넓게 하였다. 질소 유속은 조절이 가능하도록 하였으며 온도의 조절 및 유지를 위해서는 탈부착이 가능한 자켓식 히터를 사용하였다. 정제된 용액을 받기 위한 컬럼 하부의 탱크도 부반응 억제를 위하여 자켓식 히터를 사용하였다.

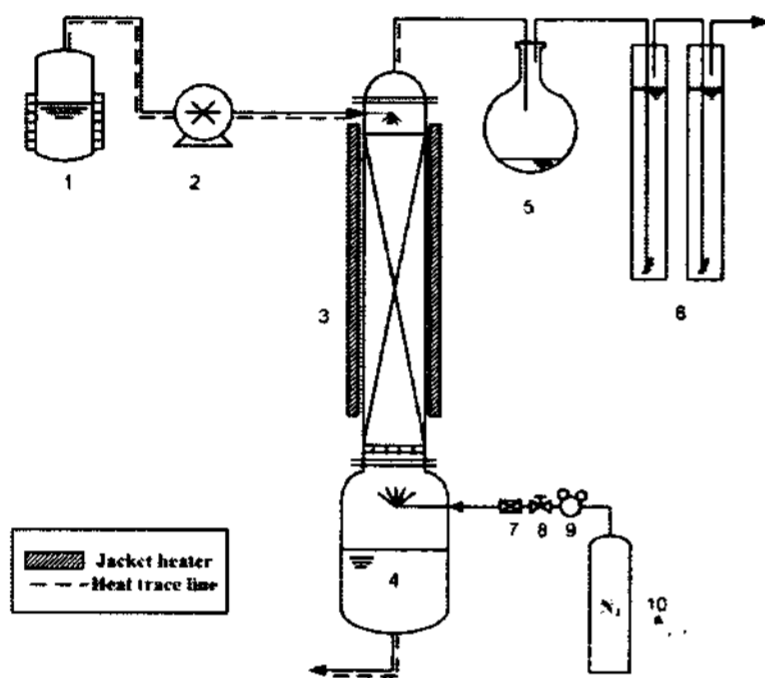


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for H_2SO_4 -phase and HI_x -phase purification. 1: Raw material, 2: Peristaltic pump, 3: Purification apparatus, 4: Purified Solution, 5: Sampling vessel 1, 6: Sampling vessel 2, 7: Gas flow meter, 8: Needle valve, 9: Pressure regulator, 10: Carrier gas cylinder.

H_2SO_4 상의 모사액은 $H_2SO_4/HI/I_2/H_2O = 1/0.1/0.02/5$, HI_x 상의 모사액은 $H_2SO_4/HI/I_2/H_2O = 0.05/1/1.5/8$ 몰 비로 제조하였다(H_2SO_4 : 95 wt. % (Junsei), HI : 55~58 wt. % (Kanto Chemical), H_2O : 2차 정제 처리된 탈 이온 수, I_2 : 99 wt. % (Junsei)). 이는 Sakurai 등⁽⁵⁾이 $H_2SO_4-HI-I_2-H_2O$ 혼합 계 모사액을 사용하여 실험한 2-액상 분리 실험에서 HI 의 분율이 가장 낮은 상태의 H_2SO_4 상의 조성⁽⁵⁾과 H_2SO_4 의 분율이 가장 낮을 때의 HI_x 상의 조성⁽⁵⁾과 유사한 범위이다.

스트리핑을 위한 질소 유속은 두 상 모두 50~200 mL/min로 하였고 정제 온도는 H_2SO_4 상은 413~513 K, HI_x 상은 353~453 K의 범위에서 수행하였다. 각 상의 모사액을 역류 방식으로 정제하기 위해 정제 컬럼 상부에서 일정한 유속(H_2SO_4 상 ; 2.1~2.3 g/min, HI_x 상 ; 3.6~3.8 g/min)으로 각 모사액을 정제 특성을 살펴볼 수 있는 시간(H_2SO_4 상 ; 90min, HI_x 상 ; 60min) 동안 일정하게 진행하였다.

정제가 끝나면 세 가지 용액, 즉, 하부 용기의

정제된 용액, 컬럼 상부로 나와 냉각된 용액, 냉각되지 않고 기체 상태로 통과하는 SO_2 를 분젠반응을 이용하여 포집한 용액이 분석된다.

H^+ 과 I_2 의 농도는 적정액으로 각각 $NaOH$ 용액 및 $Na_2S_2O_3$ 용액을 사용하여 자동 전위 적정기 (Automatic Potentiometric Titrator, KEM AT-510)로 측정하였고 I^- 의 농도는 이온 전극 (Iodide Ion Selective Electrode, Phoenix Electrode Co)을 사용한 이온 측정기 (Ion Meter, Istek 735P)로 측정하였다. 측정값은 한 시료마다 7회 측정 후 최대와 최소를 제외한 값을 평균하여 물질수지 계산에 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 H_2SO_4 상 정제

Table 1에 H_2SO_4 상의 정제 결과를 나타내었다. 온도의 증가에 따라 H_2SO_4 이외의 조성비가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 육안으로 확인한 결과 453.15 K 이상에서 정제용액은 거의 투명했다. 발색의 주원인 I_2 가 상압에서 끓는점이 458 K이고 융점 이하의 온도에서도 증기압이 높아 쉽게 승화하기 때문에 I_2 는 쉽게 분리된 것으로 보인다.

Table 1 Molar composition of the purified H_2SO_4 phase at various column temperatures and N_2 flow rates

Column Temp. (K)	N_2 flow rates (mL/min)	Molar composition (mol%)				
		H_2O	H_2SO_4	HI	I_2	
initial H_2SO_4 phase		0.8087	0.1735	0.0157	0.0020	
413.15	50	0.8344	0.1653	0.0003	N.D. ^a [3.7×10^{-4b}]	
	433.15	50	0.8212	0.1788	N.D. ^a	N.D. ^a [3.2×10^{-4b}]
		100	0.8200	0.1800	N.D. ^a	N.D. ^a [2.9×10^{-4b}]
		150	0.8119	0.1881	N.D. ^a	N.D. ^a [2.7×10^{-4b}]
453.15	200	0.8190	0.1810	N.D. ^a	N.D. ^a [1.0×10^{-4b}]	
	50	0.7448	0.2552	N.D. ^a	N.D. ^a [$<1.0 \times 10^{-4b}$]	
	473.15	50	0.6629	0.3371	N.D. ^a	N.D. ^a [$<1.0 \times 10^{-4b}$]
	493.15	50	0.6276	0.3724	N.D. ^a	N.D. ^a [$<1.0 \times 10^{-4b}$]
513.15	50	0.5314	0.4686	N.D. ^a	N.D. ^a [$<1.0 \times 10^{-4b}$]	

^aN.D.: not detected

^b I_2 conc. (mmol/g) measured by using HS 3100 water analyzer

온도 증가에 따라 감소하는 H_2SO_4 에 대한 H_2O 의 몰 비는 온도 증가에 따라 크게 감소하여 513 K의 온도에서는 1.13의 값에 도달한다. 이 값은 H_2SO_4 상의 농축이 약 47 mol% H_2SO_4 (약 83 wt.%) 까지 이루어졌다는 것을 의미한다. Bosen 등[6]에 의해 연구된 $H_2O-H_2SO_4$ 계에 대한 상평형 결과로서 약 513 K에서 80 mol% H_2SO_4 (96 wt.%) 에는 미치지 못할지라도 상당한 농축이 이루어졌음을 알 수 있다. 반면에 질소 유속의 H_2SO_4 의 농축에 대한 영향은 크지 않음을 확인하였다.

Fig. 2에 의하면 정제된 상에서 얻어진 H₂SO₄의 수율은 493 K 이상에서 98%로 3% 정도 증가하였고 질소 유속에 따라서는 100 mL/min 이상에서 95%로 1% 정도 감소하였다. H₂SO₄의 끓는점이 상압에서 563 K임을 고려할 때 증발에 의한 소모량은 거의 없다고 할 수 있다. 따라서 소모된 H₂SO₄의 양은 대부분 HI와의 역 분젠 반응과 관계가 있는 것으로 예상하였다. 역 분젠 반응과의 상관관계를 알아보기 위하여 정제 실험 전과 후의 비교에 의해 소모된 HI의 양을 기준으로 (4)식에 나타난 역 분젠 반응 전환율을 계산하였고 이를 Fig. 2에 H₂SO₄의 수율과 함께 나타냈다.

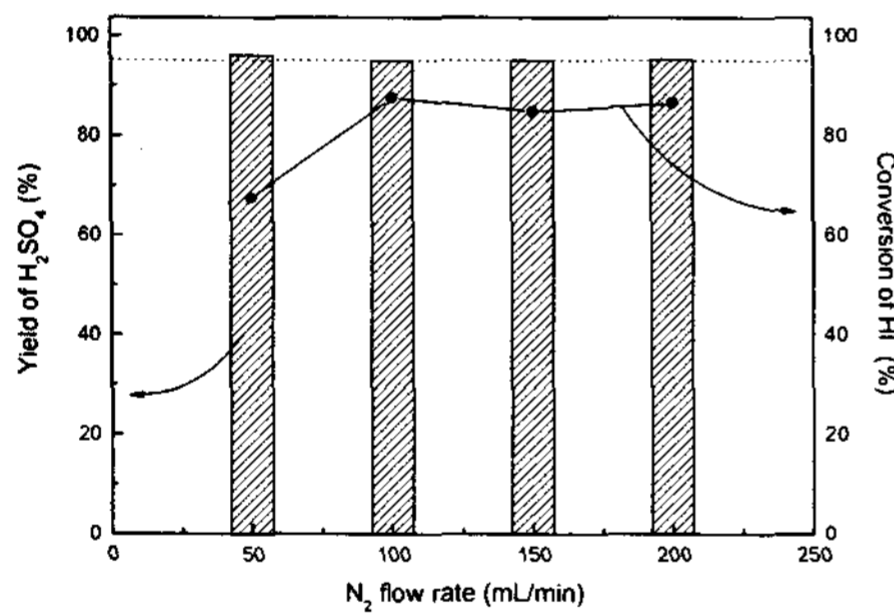
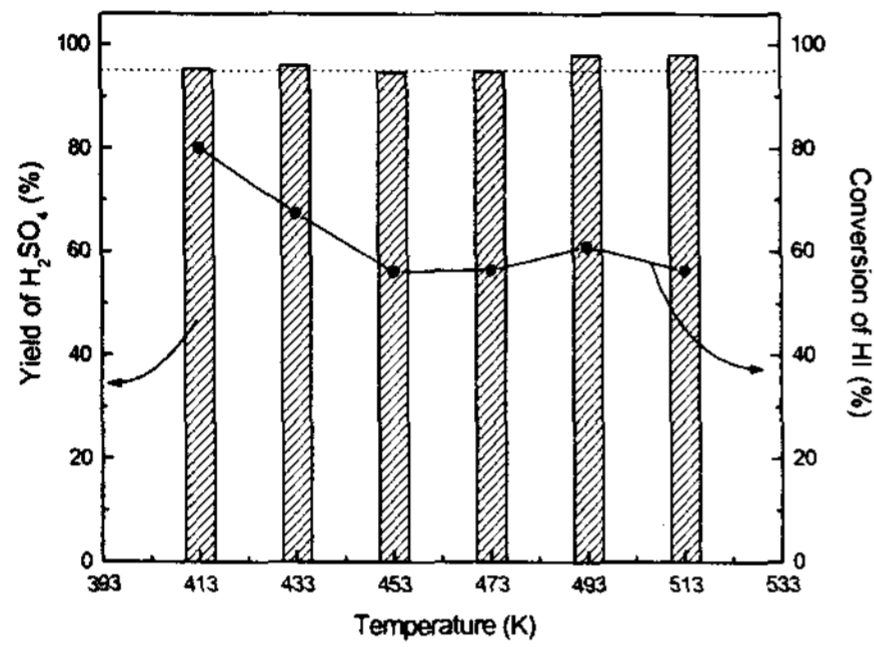
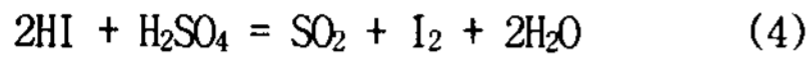


Fig. 2 The yield of H₂SO₄ and conversion of HI by the reaction after purification at various temperatures (N₂ flow rates of 50 mL/min) and N₂ flow rates (column temperature of 433.15 K).

Fig. 2의 온도에 따른 HI의 전환율에 의하면 413 K의 온도에서 약 80%로 가장 높았으며, 온도 증가에 따라 감소하다가 453 K 이상에서 약 56~60% 사이로 비교적 일정한 값을 유지하였다. 질소 유속에 따른 결과는 50 mL/min에서 전환율은 약 67%를 나타냈으나 100 mL/min 이상에서 85~87% 사이의 유사한 값을 나타냈다. 약간의 오차를 고려하더라도 역 분젠반응의 전환율이 감소되는 473 K 이상의 온도에서 정제된 상내 H₂SO₄의 수율은 약간 더 증가하는 경향을 보였으므로 이것으로부터 H₂SO₄가 소모되는 주요 원인이 역 분젠 반응임을 확인할 수 있었다. 또한 질소 유속 변화에 따라 역 분젠 반응의 전환율 차이가 약간 있었다는 마찬가지로 역 분젠 반응이 H₂SO₄가 소모되는 주요 원인이라고 추론할 수 있었다.

3.2 HI_x 상 정제

Table 2는 온도 및 질소 유속을 변수로 정제된 HI_x 상내 각 성분들의 몰 조성을 나타낸 것이다. 온도 증가에 따라 정제된 HI_x 상내의 H₂SO₄의 몰 조성은 점점 감소하여 433~453 K에서 H₂SO₄는 모두 제거되었다. 단, 이 온도에서 정제하는 경우, 상부에서 H₂S의 형성을 의미하는 흰색의 용액과 S의 형성을 의미하는 노란색의 분말이 관찰되었다. 또한 질소 유속의 증가에 따라 정제된 상내 H₂SO₄의 몰 조성은 빠르게 감소하여 150 mL/min 이상의 질소 유속에서 모두 제거되었다. 이 경우에 온도를 증가했던 경우와는 달리 H₂S와 S 같은 다른 부산물들의 형성도 거의 관찰되지 않았다.

Table 2 Molar composition of the purified HI_x phase at various column temperatures and N₂ flow rates

Column Temp. (K)	N ₂ flow rates (mL/min)	Molar composition (mol%)			
		H ₂ O	H ₂ SO ₄	HI	I ₂
initial HI _x phase		0.7583	0.047	0.0948	0.1422
353.15	50	0.7658	0.0040	0.0963	0.1339
373.15	50	0.7545	0.0041	0.0995	0.1419
393.15	50	0.7548	0.0029	0.0979	0.1443
	100	0.7405	0.0021	0.1018	0.1556
	150	0.7339	N.D. ^a	0.1014	0.1648
	200	0.7343	N.D. ^a	0.1007	0.1650
413.15	50	0.7227	0.0018	0.1121	0.1633
433.15	50	0.6995	N.D. ^a	0.1103	0.1901
453.15	50	0.5767	N.D. ^a	0.1585	0.2647

^aN.D.: not detected

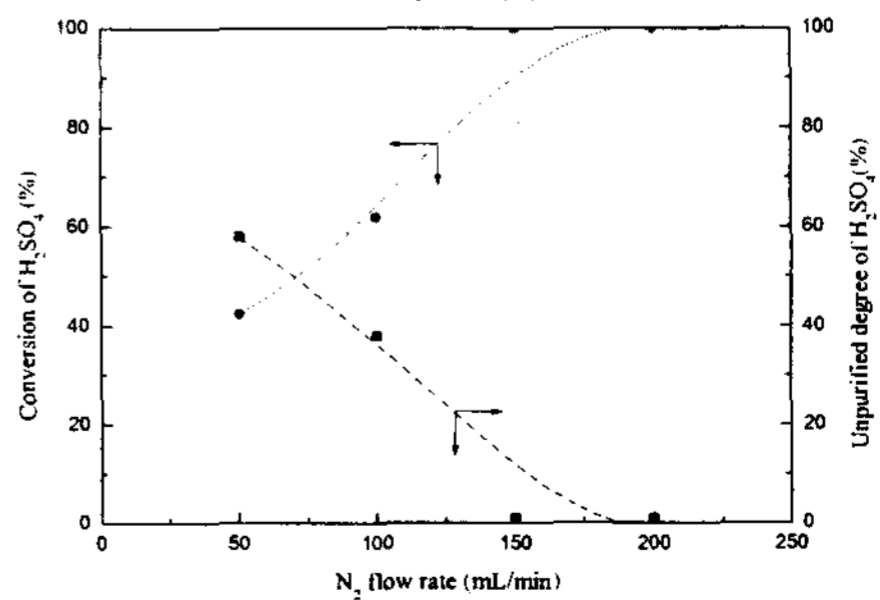
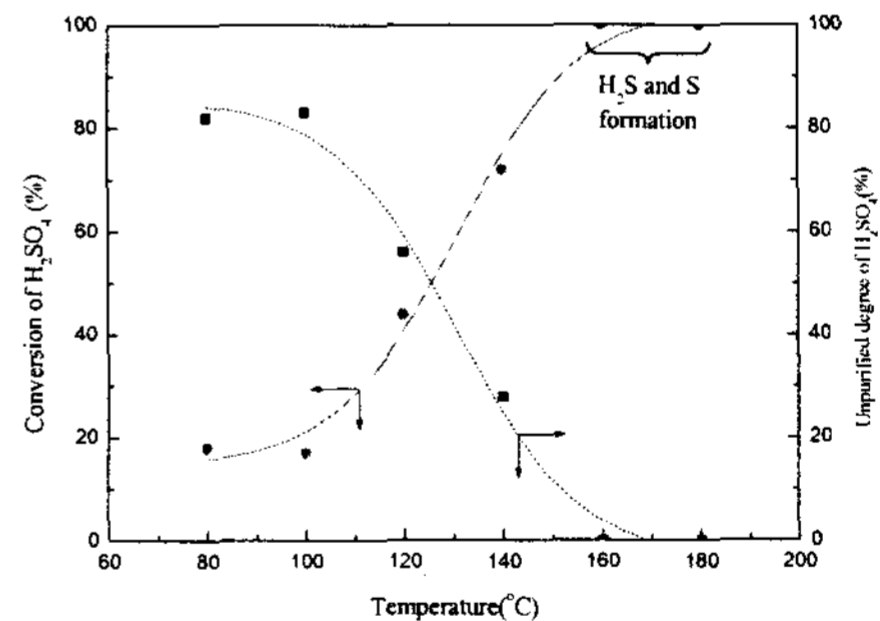


Fig. 3 Effect of the temperature (N₂ flow rates of 50 mL/min) and N₂ flow rate (column temperature of 393.15 K) on the conversion of the reverse Bunsen reaction and the unpurified degree of H₂SO₄ in HI_x phase after purification.

한편 Table 2를 통한 계산 결과, 393 K까지 H₂O/HI 몰 비는 모액의 몰 비율인 8과 거의 유사한 약 7.7의 값을 나타내고 413 K에서 6.4, 453 K에서 3.64로 보다 크게 감소하는 경향이 나타났다. 즉, 393K 까지 증발이 거의 일어나지 않지만 57% HI 수용액의 증발 온도인 400 K 이상에서 HI 및 H₂O의 증발이 역 분젠 반응과 함께 일어난다는 것을 의미한다. 반면, 질소 유속의 변화는 HI_x 상내 HI 및 물의 증발에는 거의 영향을 미치지 않았다. 운반기체의 유속을 빠르게 증가 하는 경우 HI 및 물의 증발보다 역 분젠 반응이 우세적으로 빠르게 진행될 것으로 추측할 수 있다.

Fig. 3은 정제 전과 정제 후 물질 수지 분석을 통하여 한정 반응물로서 H₂SO₄의 소모량을 기준으로 역반응 전환율을 계산한 결과와 정제된 하부 HI_x 상내에 존재하는 H₂SO₄의 미정제율을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 대부분의 온도 및 질소 유속에서 HI_x 상내 H₂SO₄의 미정제율은 역 분젠 반응의 전환율과 거의 일치하게 반비례하는 경향을 나타낸다. 즉, 정제된 HI_x 상에서 H₂SO₄의 제거는 주로 역분젠 반응에 기인하고 있음을 의미한다.

4. 결론

본 연구에서는 황-요오드 열화학 수소 제조 공정에서 분리된 2 액상의 분해 반응 전에 불순물 제거를 위해 거치는 정제 단계에 대한 컬럼 온도 및 스트리핑 가스 유속의 영향을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

H₂SO₄ 상 정제

가. H₂SO₄ 상의 불순물 분리 정제는 스트리핑, 증발 및 역분젠 반응을 혼합한 원리에 의해 진행되는 것으로 결론지을 수 있다.

나. H₂SO₄ 상의 불순물 분리 정제를 위하여 온도(413~513 K, 질소유속: 50 mL/min) 및 질소 유속(50~200 mL/min, 온도: 433 K)을 변수로 실험한 결과 정제된 H₂SO₄ 상의 순도 및 농축율은 온도 증가에 따라 증가하여 473 K 이상에서 고순도로 정제되었고 513 K에서 82.7%까지 농축되었다. 단, 정제된 상내 얻어진 H₂SO₄의 수율은 약 95% 이상으로 온도와 큰 관계가 없었다. 또한 정제된 H₂SO₄ 상의 순도는 유속에 따라 증가하며 200 mL/min에서 고순도의 정제된 H₂SO₄ 상을 얻을 수 있었다. 그러나 정제된 H₂SO₄ 상의 농축율과 정제된 상내 얻어진 H₂SO₄의 수율은 질소 유속 증가에 따라 큰 변화 없는 것으로 나타났다. 즉, H₂SO₄ 상의 농축율은 온도에 의해 크게 좌우되는 것으로 나타났다.

HI_x 상 정제

가. HI_x 상의 불순물 분리 정제는 H₂SO₄ 상 분리 정제의 경우와 비교하여 비교적 낮은 온도에서 진행되기 때문에 약간의 차이가 있다. 즉 그 원리는 스트리핑 및 역분젠 반응을 혼합한 원리에 의해 진행되는 것으로 결론지을 수 있다.

나. HI_x 상의 불순물 분리 정제를 위하여 온도(353~453 K, 질소유속: 50 mL/min)와 질소 유속(50~200 mL/min, 온도: 393 K)을 변수로 실험한

결과 433 K까지 정제된 HI_x 상내 H₂SO₄가 불순물로 존재하였다. 이때 존재하는 H₂SO₄ 불순물의 양은 역 분젠반응의 전환율 정도와 거의 반비례할 정도로 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다. 단, 433 K 이상의 온도에서는 부 반응 생성물(H₂S 및 S)이 관찰되었다. 질소 유속에 따라 역 반응 전환율이 증가하여 불순물을 감소시킴으로서 정제된 HI_x 상의 순도를 증가시키는 것으로 나타났다. 150mL/min 이상의 질소 유속에서는 약 100%의 역 분젠반응 전환율을 나타냈으며 부 반응 생성물은 관찰되지 않았다.

후 기

본 연구는 '원자력수소 생산기술 개발 및 실증사업'의 일환으로 추진된 것이며 과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

References

- [1] Onuki, K., Nakajima, H. and Ioka, I., 1994, "IS process for thermochemical hydrogen production", *JAERI Review*, 6: 1-33.
- [2] Goldstein, S., Borgard, J. and Vitart, X., 2005, "Upper Bound and Best Estimate of the Efficiency of the Iodine Sulfur Cycle", *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 619-626.
- [3] Norman, J. H., Besenbruch, G. E., Brown, L. C., O'Keefe, D.R. and Allen, C. L., 1982 "Thermochemical Water-Splitting Cycle: Bench-scale Investigations and Process Engineering", GA-A 16713.
- [4] Kubo, S., Nakajima, H., Kasahara, S., Higashi, S., Masaki, T., Abe, H. and Onuki, K., 2004, "A Demonstration Study on a Closed-cycle Hydrogen Production by the Thermochemical Water-splitting Iodine-sulfur Process", *Nuclear Engineering and Design*, 233, 347-354.
- [5] Sakurai, M., Nakajima, H., Onuki, K. and Shimizu, S., 2000, "Investigation of 2 Liquid Phase Separation Characteristics on the Iodine-sulfur Thermochemical Hydrogen Production Process", *Int. J. Hydrogen Energy*, 25, 605-611.
- [6] A. Bosen and H. Engels, 1988, *Fluid Phase Equilibria*, 43, 213.